

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014454

International filing date: 18 December 2004 (18.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 055 764.0
Filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 055 764.0

Anmeldetag: 18. November 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Ruthenium-Heterogenkatalysator, kernhydrierte Bisglycidylether der Bisphenole A und F und Verfahren zu ihrer Herstellung

IPC: B 01 J, C 07 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

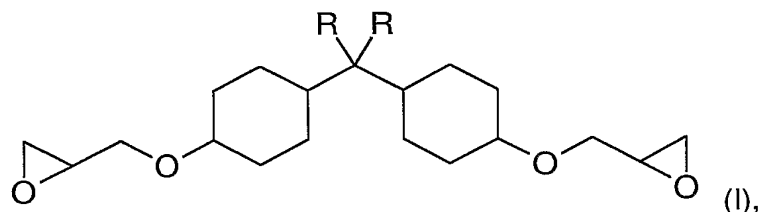
München, den 10. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig
Brosig

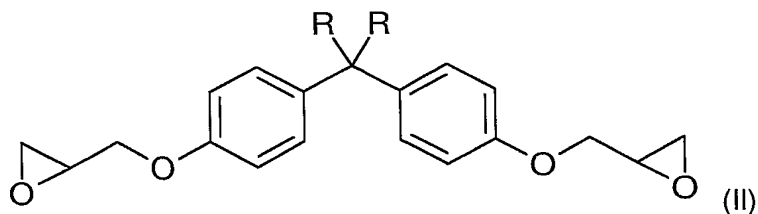
Patentansprüche

1. Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25 ist.
2. Ruthenium-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 20 ist.
3. Ruthenium-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 15 ist.
4. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid die Konzentration an Al(III) und Fe(II und/oder III) in Summe kleiner 300 Gew.-ppm beträgt.
5. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Siliziumdioxid die Konzentration an Al(III) und Fe(II und/oder III) in Summe kleiner 200 Gew.-ppm beträgt.
6. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $M(\text{II}) : (\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II und/oder III})) > 0,5$ enthält.
7. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $M(\text{II}) : (\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II und/oder III})) > 1$ enthält.
8. Ruthenium-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Siliziumdioxid Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $M(\text{II}) : (\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II und/oder III})) > 3$ enthält.
9. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man den Katalysator durch ein- oder mehrfache Tränkung des Trägermaterials mit einer Lösung von Ruthenium(III)acetat, Trocknung und Reduktion herstellt.
10. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche (nach DIN 66131) im Bereich von 30 bis 700 m^2/g aufweist.

11. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Ruthenium in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials, enthält.
12. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator weniger als 0,05 Gew.-% Halogenid (ionenchromatographisch bestimmt), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.
13. Ruthenium-Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus einem Trägermaterial auf Basis Siliziumdioxid und elementarem Ruthenium besteht, wobei das Ruthenium als Schale an der Katalysatoroberfläche konzentriert ist.
14. Ruthenium-Katalysator nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Ruthenium in der Schale teilweise oder vollständig kristallin vorliegt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ruthenium-Heterogenkatalysator gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 einsetzt.

3

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 10 Gew.-% aufweist.
- 5 17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 5 Gew.-% aufweist.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 1,5 Gew.-% aufweist.
- 15 19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 0,5 Gew.-% aufweist.
- 20 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200 °C und für weitere 2 h auf 300 °C bei jeweils 3 mbar bestimmt wird.
- 25 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) bestimmt wird.
- 30 22. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der mittels GPC-Messung bestimmte Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern in Flächen-% einem Gehalt in Gew.-% gleichgesetzt wird.
- 35 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Bisglycidylether ein per GPC-Messung bestimmtes Molgewicht im Bereich von 380 bis 1500 g/mol aufweisen.
- 40 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die oligomeren Bisglycidylether für $R = H$ ein Molgewicht im Bereich von 568 bis 1338 g/mol und für $R = CH_3$ ein Molgewicht im Bereich von 624 bis 1478 g/mol aufweisen.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 150°C durchführt.

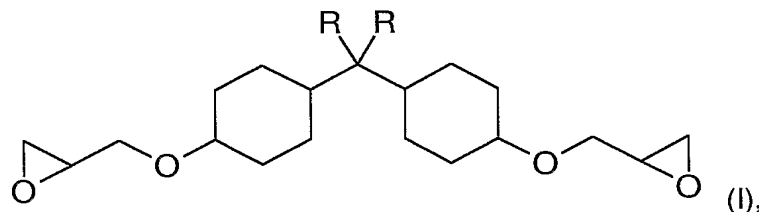
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung bei einem Wasserstoffabsolutdruck im Bereich von 10 bis 325 bar durchführt.

5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung an einem Katalysatorfestbett durchführt.

10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in flüssiger Phase, enthaltend den Katalysator in Form einer Suspension, durchführt.

15 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass man den aromatischen Bisglycidylether der Formel II als Lösung in einem gegenüber der Hydrierung inerten organischen Lösungsmittel einsetzt, wobei die Lösung 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, Wasser enthält.

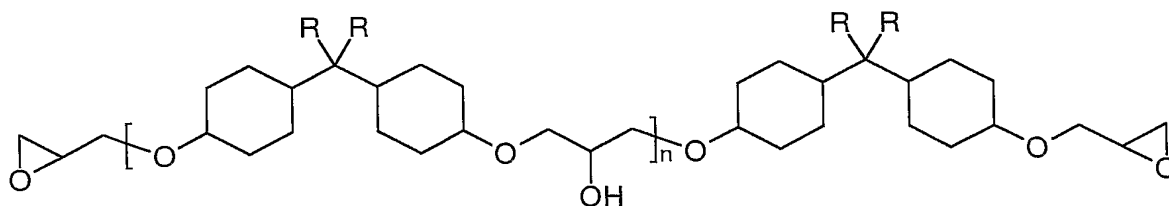
30. Bisglycidylether der Formel I



20

in der R CH₃ oder H bedeutet, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 29.

25 31. Bisglycidylether nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern der Formel



30

mit n = 1, 2, 3 oder 4, von weniger als 10 Gew.-% aufweisen.

32. Bisglycidylether nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 5 Gew.-% aufweisen.

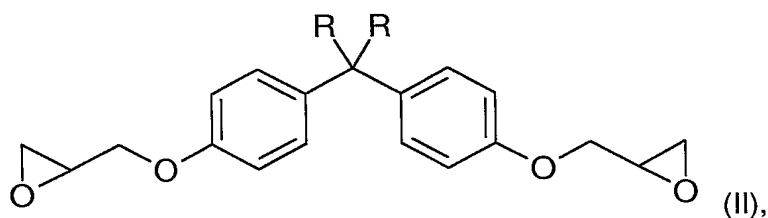
33. Bisglycidylether nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 1,5 Gew.-% aufweisen.
- 5
34. Bisglycidylether nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern von weniger als 0,5 Gew.-% aufweisen.
- 10
35. Bisglycidylether nach den Ansprüchen 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200 °C und für weitere 2 h auf 300°C bei jeweils 3 mbar bestimmt wird.
- 15
36. Bisglycidylether nach den Ansprüchen 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) bestimmt wird.
- 20
37. Bisglycidylether nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der mittels GPC-Messung bestimmte Gehalt an oligomeren Bisglycidylethern in Flächen-% einem Gehalt in Gew.-% gleichgesetzt wird.
- 25
38. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen nach DIN 51408 bestimmten Gesamtchlorgehalt von kleiner 1000 Gew.-ppm aufweisen.
- 30
39. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmten Rutheniumgehalt von kleiner 0,3 Gew.-ppm aufweisen.
- 35
40. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine nach DIN ISO 6271 bestimmte Platin-Cobalt-Farbzahl (APHA-Farbzahl) von kleiner 30 aufweisen.
- 40
41. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach der Norm ASTM-D-1652-88 bestimmte Epoxy-Äquivalente im Bereich von 170 bis 240 g/Äquivalente aufweisen.
42. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen nach DIN 53188 bestimmten Anteil an hydrolysierbaren Chlor von kleiner 500 Gew.-ppm aufweisen.

6

43. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine nach DIN 51562 bestimmte kinematische Viskosität von kleiner $800 \text{ mm}^2 / \text{s}$ bei 25°C aufweisen.

5 44. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 44-63 % : 34-53 % : 3-22 % aufweisen.

10 45. Bisglycidylether nach einem der Ansprüche 30 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass der Bisglycidylether durch vollständige Hydrierung der aromatischen Kerne eines Bisglycidylethers der Formel II



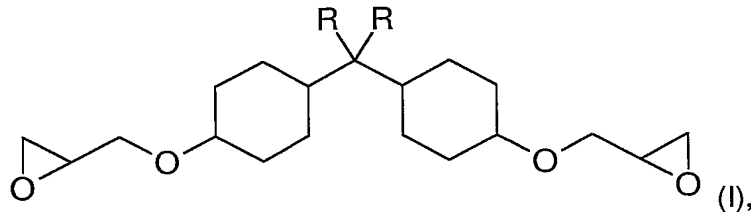
15 in der R CH_3 oder H bedeutet, erhalten wird, wobei der Hydrierungsgrad $> 98 \%$ beträgt.

Ruthenium-Heterogenkatalysator, kernhydrierte Bisglycidylether der Bisphenole A und F und Verfahren zu ihrer Herstellung

Beschreibung

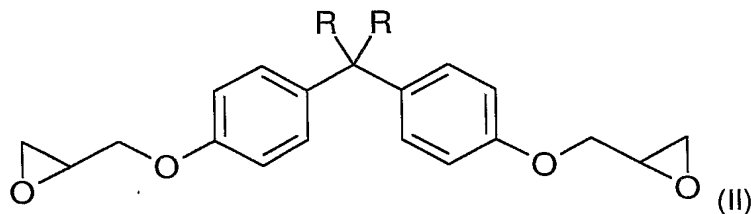
5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, ein Verfahren zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



10

in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



15

in Gegenwart eines Katalysators sowie mit diesem Verfahren herstellbare Bisglycidylethers der Formel I.

20

Die Verbindung II mit $\text{R} = \text{H}$ wird auch Bis[glycidylloxiphenyl]methan (Molgewicht: 312 g/mol) genannt.

Die Verbindung II mit $\text{R} = \text{CH}_3$ wird auch 2,2-Bis[p-glycidylloxiphenyl]propan (Molgewicht: 340 g/mol) genannt.

25

Die Herstellung von cycloaliphatischen Oxiranverbindungen I, die keine aromatischen Gruppen aufweisen, ist für die Herstellung licht- und witterungsbeständiger Lacksysteme von besonderem Interesse. Grundsätzlich sind derartige Verbindungen durch Hydrierung von entsprechenden aromatischen Verbindungen II herstellbar. Die Verbindungen I werden daher auch als "kernhydrierte Bisglycidylether der Bisphenole A und F"

30

bezeichnet.

2

Die Verbindungen II sind als Bestandteile von Lacksystemen seit langem bekannt (siehe J.W. Muskopf et al. "Epoxy Resins" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition on CD-ROM).

- 5 Problematisch ist jedoch die hohe Reaktivität der Oxirangruppen in der katalytischen Hydrierung. Unter den für die Hydrierung des aromatischen Kerns üblicherweise erforderlichen Reaktionsbedingungen werden diese Gruppen häufig zu Alkoholen reduziert. Aus diesem Grunde muss man die Hydrierung der Verbindungen II unter möglichst milden Bedingungen durchführen. Dies bedingt naturgemäß jedoch eine Verlangsamung der gewünschten Aromatenhydrierung.

- 10 US-A-3,336,241 (Shell Oil Comp.) lehrt zur Herstellung cycloaliphatischer Verbindungen mit Epoxygruppen die Hydrierung von entsprechenden aromatischen Epoxyverbindungen mit Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt nach einer Hydrierung so stark ab, dass in einem technischen Verfahren der Katalysator nach jeder Hydrierung gewechselt werden muss. Zudem lässt die Selektivität der dort beschriebenen Katalysatoren zu wünschen übrig.

- 20 DE-A-36 29 632 und DE-A-39 19 228 (beide BASF AG) lehren die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von Bis[glycidylphenyl]methan bzw. von 2,2-Bis[p-glycidylphenyl]propan an Rutheniumoxidhydrat. Hierdurch wird die Selektivität der Hydrierung bezüglich der zu hydrierenden aromatischen Gruppen verbessert. Auch nach dieser Lehre empfiehlt es sich jedoch, den Katalysator nach jeder Hydrierung zu regenerieren, wobei sich die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung als problematisch erweist.

- 30 EP-A-678 512 (BASF AG) lehrt die selektive Hydrierung der aromatischen Molekülteile von aromatischen Verbindungen mit Oxirangruppen an Rutheniumkatalysatoren, vorzugsweise Rutheniumoxidhydrat, in Gegenwart von 0,2 bis 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf den Reaktionsansatz. Durch die Anwesenheit von Wasser wird zwar die Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung erleichtert, die übrigen Nachteile dieser Katalysatoren wie verbesserungswürdige Standzeit werden hierdurch jedoch nicht behoben.

- 35 EP-A-921 141 und EP-A1-1 270 633 (beide Mitsubishi Chem. Corp.) betreffen die selektive Hydrierung von Doppelbindungen in bestimmten Epoxyverbindungen in Gegenwart von Rh- und/oder Ru-Katalysatoren mit bestimmter Oberfläche bzw. in Gegenwart von Katalysatoren enthaltend Metalle der Platin-Gruppe.

- 40 JP-A-2002 226380 (Dainippon) offenbart die Kernhydrierung von aromatischen Epoxyverbindungen in Gegenwart geträgerter Ru-Katalysatoren und einem Carbonsäureester als Lösungsmittel.

JP-A2-2001 261666 (Maruzen Petrochem.) betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Kernhydrierung aromatischer Epoxidverbindungen in Gegenwart von bevorzugt auf Aktivkohle oder Aluminiumoxid geträgerten Ru-Katalysatoren.

5

Ein Artikel von Y. Hara et al. in Chem. Lett. 2002, Seiten 1116ff, betrifft die „Selective Hydrogenation of Aromatic Compounds Containing Epoxy Group over Rh/Graphite“.

10

Tetrahedron Lett. 36, 6, Seiten 885-88, beschreibt die stereoselektive Kernhydrierung von substituierten Aromaten unter Verwendung von kolloidalem Ru.

JP 10-204002 (Dainippon) betrifft die Verwendung spezifischer, insbesondere Alkalimetall-dotierter Ru-Katalysatoren in Kernhydrierungsverfahren.

15

JP-A-2002 249488 (Mitsubishi) lehrt Hydrierverfahren, in denen ein Edelmetallträgerkatalysator verwendet wird, dessen Chlorgehalt unter 1500 ppm beträgt.

20

WO-A1-03/103 830 und WO-A1-04/009 526 (beide Oxeno) betreffen die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, insbesondere die Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Estern durch Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäuren oder deren Ester, sowie hierfür geeignete Katalysatoren.

25

Die Verfahren des Standes der Technik haben den Nachteil, dass die eingesetzten Katalysatoren nur geringe Standzeiten aufweisen und in der Regel nach jeder Hydrierung aufwendig regeneriert werden müssen. Auch lässt die Aktivität der Katalysatoren zu wünschen übrig, so dass unter den für eine selektive Hydrierung erforderlichen Reaktionsbedingungen nur geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Katalysator erhalten werden. Dies ist jedoch im Hinblick auf die hohen Kosten für Ruthenium und damit für den Katalysator wirtschaftlich nicht vertretbar.

30

35

WO-A2-02/100 538 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von bestimmten cycloaliphatischen Verbindungen, die Seitenketten mit Epoxidgruppen aufweisen, durch heterogen-katalytische Hydrierung einer entsprechenden Verbindung, die wenigstens eine carbocyclische, aromatische Gruppe und wenigstens eine Seitenkette mit wenigstens einer Epoxid-Gruppe aufweist, an einem Ruthenium-Katalysator.

Der Ruthenium-Katalysator ist erhältlich durch

40

- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschließendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200°C,

- ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350°C,

wobei man und Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

5

WO-A2-02/100 538 offenbart nichts zum Verhältnis der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 im Siliziumdioxid.

10

Die bevorzugten Katalysatoren A und B gemäß der Beispiele (Seite 13) weisen im Siliziumdioxid ein mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmtes prozentuales Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 von 30 auf.

15

Darüber hinaus enthält das Siliziumdioxid Al(III) und Fe(II und/oder III) in einer Konzentration von 400 Gew.-ppm und Erdalkalimetallkationen (M^{2+}) im Gewichtsverhältnis $(\text{Ca(II)} + \text{Mg(II)}) : (\text{Al(III)} + \text{Fe(II und/oder III)}) = 0,1$. (Vergl. auch unten).

20

WO-A2-02/100 538 lehrt, dass es sich bei den eingesetzten Verbindungen „sowohl um monomere als auch um oligomere oder polymere Verbindungen handeln“ kann (Seite 9 oben).

25

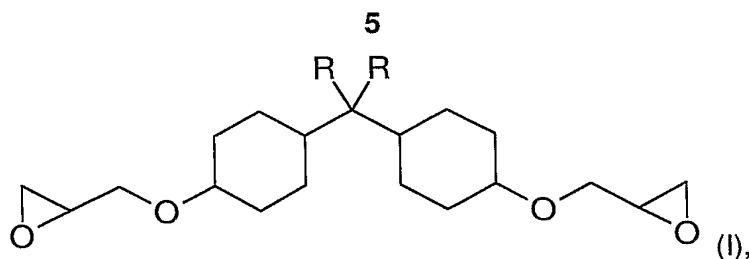
Die römischen Zahlen in Klammern hinter dem Elementsymbol bedeuten die Oxidationsstufe des Elements.

30

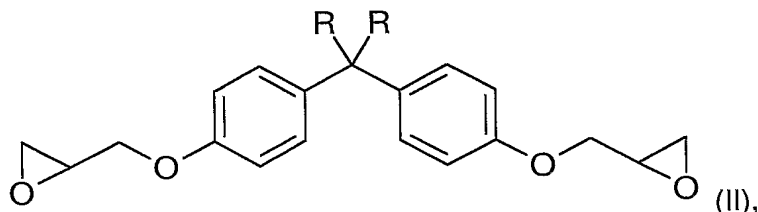
Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes selektives Verfahren für die Hydrierung aromatischer Verbindungen II zu den „kernhydrierten“ Verbindungen I bereitzustellen, mit dem hohe Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten, $[\text{Produktmenge} / (\text{Katalysatorvolumen} \bullet \text{Zeit})] \text{ (kg/(l}_{\text{Kat.}} \bullet \text{h))}$, $[\text{Produktmenge} / (\text{Reaktorvolumen} \bullet \text{Zeit})] \text{ (kg/(l}_{\text{Reaktor}} \bullet \text{h))}$, bezogen auf den eingesetzten Katalysator erreicht werden können und in welchem die eingesetzten Katalysatoren ohne Aufarbeitung mehrfach für Hydrierungen eingesetzt werden können. Insbesondere sollten gegenüber dem Verfahren nach WO-A2-02/100 538 höhere Katalysatorstandzeiten erreicht werden.

35

Demgemäß wurde ein Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass im Siliziumdioxid das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Signalintensitäten der Q_2 - und Q_3 - Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25 ist, ein Verfahren zur Herstellung der Bisglycidylether der Formel I



in der R CH₃ oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den o.g. Ruthenium-Heterogenkatalysator einsetzt, und Bisglycidylether der Formel I, herstellbar durch das o.g. Verfahren, gefunden.

Ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist das Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff "amorph" versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmässige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

Entscheidend ist, dass das mittels ²⁹Si-Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Q₂- und Q₃-Strukturen Q₂/Q₃ kleiner als 25, bevorzugt kleiner als 20, besonders bevorzugt kleiner als 15 ist, z.B. im Bereich von 0 bis 14 oder 0,1 bis 13 liegt. Dies bedeutet auch, dass der Kondensationsgrad des Silikas in dem verwendeten Träger besonders hoch ist.

Die Identifikation der Q_n-Strukturen (n = 2, 3, 4) und die Bestimmung des prozentualen Verhältnisses erfolgt mittels ²⁹Si-Festkörper-NMR.

Q_n = Si(OSi)_n(OH)_{4-n} mit n = 1, 2, 3 oder 4.

Man findet Q_n für n = 4 bei -110,8 ppm, n = 3 bei -100,5 ppm und n = 2 bei -90,7 ppm (Standard: Tetramethylsilan) (Q₀ und Q₁ wurden nicht identifiziert). Die Analyse wird unter den Bedingungen des „magic angle spinning“ bei Raumtemperatur (20°C) (MAS 5500 Hz) mit Kreispolarisation (CP 5 ms) und unter Verwendung von dipolarer Ent-

6

kopplung der ^1H durchgeführt. Wegen der teilweisen Überlagerung der Signale werden die Intensitäten über eine Linienformanalyse ausgewertet. Die Linienformanalyse wurde mit einem Standard Softwarepaket der Fa. Galactic Industries durchgeführt, wobei eine „least square fit“ iterativ berechnet wurde.

5

Vorzugsweise enthält das Trägermaterial nicht mehr als 1 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 0,5 Gew.-% und insbesondere < 500 Gew.-ppm an Aluminiumoxid, gerechnet als Al_2O_3 .

10

Da die Kondensation des Silikas auch durch Aluminium und Eisen beeinflusst werden kann ist die Konzentration an Al(III) und $\text{Fe(II und/oder III)}$ in Summe bevorzugt kleiner als 300 ppm, besonders bevorzugt kleiner 200 ppm, und liegt z.B. im Bereich von 0 bis 180 ppm.

15

Der Anteil an Alkalimetalloxid resultiert bevorzugt aus der Herstellung des Trägermaterials und kann bis zu 2 Gew.-% betragen. Häufig beträgt er weniger als 1 Gew.-%. Geeignet sind auch Alkalimetalloxid-freie Träger (0 bis $< 0,1$ Gew.-%). Der Anteil an MgO , CaO , TiO_2 bzw. an ZrO_2 kann bis zu 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmachen und beträgt vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%. Geeignet sind aber auch Trägermaterialien, die keine nachweisbaren Mengen dieser Metalloxide enthalten (0 bis $< 0,1$ Gew.-%).

20

Weil Al(III) und $\text{Fe(II und/oder III)}$ in Silica eingebaut acide Zentren ergeben können ist es bevorzugt, dass eine Ladungskompensierung bevorzugt mit Erdalkalimetallkationen (M^{2+} , $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) im Träger vorliegt. Dies bedeutet, dass das Gewichtsverhältnis von M(II) zu ($\text{Al(III)} + \text{Fe(II und/oder III)}$) größer ist als 0,5, bevorzugt > 1 , besonders bevorzugt größer als 3.
(M(II) = Erdalkalimetall in der Oxidationsstufe 2).

25

30

Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich amorphen Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. MgO , CaO , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 und/oder Alkalimetalloxid.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Trägermaterial halogenfrei, insbesondere chlorfrei, d. h. der Gehalt an Halogen im Trägermaterial beträgt weniger als 500 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 bis 400 Gew.-ppm.

40

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 30 bis $700 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 30 bis $450 \text{ m}^2/\text{g}$, (BET-Oberfläche nach DIN 66131) aufweisen.

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgele und pyrogene Kieselsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien auf.

- 10 Je nach Ausgestaltung der Erfindung kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Vorzugsweise weist das Pulver Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 200 µm insbesondere 1 bis 100 µm auf. Bei Einsatz des Katalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 1 mm bis 25 mm.
- 20 Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 1,5 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

- Der Gehalt an Ruthenium in den Katalysatoren kann über einen breiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird er wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,2 Gew.-% betragen und häufig einen Wert von 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägermaterials und gerechnet als elementares Ruthenium, nicht überschreiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Ruthenium im Bereich von 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,4 bis 5 Gew.-%, z.B. 1,5 bis 2 Gew.-%.

- 30 Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren erfolgt bevorzugt dadurch, dass man zunächst das Trägermaterial mit einer Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung, im Folgenden als (Ruthenium)prekursor bezeichnet, in einer Weise behandelt, dass die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Bevorzugte Lösungsmittel sind hier Eisessig, Wasser oder Mischungen hiervon. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet. Anschließend wird der so behandelte Träger, bevorzugt unter Einhaltung der unten angegebenen Temperaturobergrenzen, getrocknet. Gegebenenfalls wird dann der so erhaltene Feststoff erneut mit der wässrigen Lösung des Rutheniumprecursors behandelt und erneut getrocknet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die vom Trägermaterial aufgenommene Menge an Rutheniumverbindung dem gewünschten Rutheniumgehalt im Katalysator entspricht.
- 40

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen und richtet sich in bekannter Weise nach der Gestalt des Trägermaterials. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Prekursor-Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Prekursor-Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Rutheniumprekursors suspendieren und nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, dass man den Träger mit einer definierten Menge der Lösung des Rutheniumprekursors behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge entspricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der erforderlichen Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten mit Feststoffen üblicherweise verwendeten Apparate (siehe Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, Seite 405 ff.), beispielsweise Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen. Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Rutheniumprekursors gespült.

Die zum Tränken eingesetzten Lösungen sind vorzugsweise halogenarm, insbesondere chlorarm, d.h. sie enthalten kein oder weniger als 500 Gew.-ppm, insbesondere weniger als 100 Gew.-ppm Halogen, z.B. 0 bis < 80 Gew.-ppm Halogen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Als Rutheniumprekursoren werden daher neben RuCl_3 bevorzugt solche Rutheniumverbindungen eingesetzt, die kein chemisch gebundenes Halogen enthalten und die in dem Lösungsmittel hinreichend löslich sind. Hierzu zählen z.B. Ruthenium(III)nitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), Ruthenium(III)acetat sowie die Alkalimetallruthenate(IV) wie Natrium- und Kaliumruthenate(IV).

Ganz besonders bevorzugter Ru-prekursor ist $\text{Ru}(\text{III})$ acetat. Diese Ru-Verbindung ist üblicherweise gelöst in Essigsäure oder Eisessig, doch kann sie auch als Feststoff verwendet werden. Der erfindungsgemäße Katalysator kann ohne Verwendung von Wasser hergestellt werden.

Viele Rutheniumprekursoren werden kommerziell als Lösung angeboten, doch auch die übereinstimmenden Feststoffe können verwendet werden. Diese Prekursoren können entweder mit der gleichen Komponente, als das angebotene Lösemittel, wie z.B. Salpetersäure, Essigsäure, Salzsäure, oder vorzugsweise mit Wasser gelöst oder verdünnt werden. Auch Mischungen von Wasser bzw. Lösemittel mit bis zu 50 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser bzw. Lösemittel mischbarer organischer Lösungsmittel, z.B. Mischungen mit C_1 - C_4 -Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, können verwendet werden. Alle Mischungen sollten so gewählt werden, dass

eine Lösung oder Phase vorliegt. Die Konzentration des Rutheniumprecursors in den Lösungen richtet sich naturgemäß nach der aufzubringenden Menge an Rutheniumprecursor und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die Lösung und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

5

Das Trocknen kann nach den üblichen Verfahren der Feststofftrocknung unter Einhaltung der unten genannten Temperaturobergrenzen erfolgen. Die Einhaltung der Obergrenze der Trocknungstemperaturen ist für die Qualität, d.h. die Aktivität des Katalysators wichtig. Ein Überschreiten der oben angegebenen Trocknungstemperaturen führt zu einem deutlichen Verlust an Aktivität. Ein Kalzinieren des Trägers bei höheren Temperaturen, z.B. oberhalb 300°C oder gar 400°C, wie es im Stand der Technik vorgeschlagen wird, ist nicht nur überflüssig sondern wirkt sich auch nachteilig auf die Aktivität des Katalysators aus. Zur Erreichung hinreichender Trocknungsgeschwindigkeiten erfolgt die Trocknung bevorzugt bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei $\leq 180^{\circ}\text{C}$, besonders bei $\leq 160^{\circ}\text{C}$, und bei wenigstens 40°C , insbesondere wenigstens 70°C , speziell wenigstens 100°C , ganz besonders wenigstens 140°C .

10

15

20

Die Trocknung des mit dem Rutheniumprecursor getränkten Feststoffs erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

25

Die Trocknungsdauer hängt naturgemäß von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt bevorzugt im Bereich von 1 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 h.

30

Vorzugsweise führt man die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der anschließenden Reduktion weniger als 5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich hierbei auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 160°C , einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 Min. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren weiter gesteigert werden.

35

Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Precursor-Lösung behandelten Feststoffs, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohr- oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

40

10

Die Überführung des nach dem Trocknen erhaltenen Feststoffs in seine katalytisch aktive Form erfolgt durch Reduzieren des Feststoffs bei den oben angegebenen Temperaturen in an sich bekannter Weise.

- 5 Zu diesem Zweck bringt man das Trägermaterial bei den oben angegebenen Temperaturen mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas in Kontakt. Der Wasserstoffabsolutdruck ist für das Ergebnis der Reduktion von untergeordneter Bedeutung und wird z.B. im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar variiert werden. Häufig erfolgt die Hydrierung des Katalysatormaterials bei Wasserstoffnormaldruck im
- 10 Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt die Reduktion unter Bewegen des Feststoffs, beispielsweise durch Reduzieren des Feststoffs in einem Drehrohrföfen oder einem Drehkugelföfen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

- 15 Die Reduktion kann auch mittels organischer Reduktionsreagenzien wie Hydrazin, Formaldehyd, Formiaten oder Acetaten erfolgen.

- Im Anschluss an die Reduktion kann der Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit in bekannter Weise passiviert werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoff-haltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis
- 20 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgas Mischung, behandelt. Auch CO₂ oder CO₂/O₂-Mischungen können hier angewendet werden.

- Der aktive Katalysator kann auch unter einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B.
- 25 Ethylenglykol, aufbewahrt werden.

- Herstellungsbedingt liegt das Ruthenium in den erfindungsgemäßen Katalysatoren als metallisches Ruthenium vor. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (SEM oder TEM) haben ferner gezeigt, dass ein Schalenkatalysator vorliegt: Die Ruthenium-
- 30 Konzentration innerhalb eines Katalysatorkorns nimmt von außen nach innen hin ab, wobei sich an der Kornoberfläche eine Rutheniumschicht befindet. In der Schale kann mittels SAD (Selected Area Diffraction) und XRD (X-Ray Diffraction) kristallines Ruthenium nachgewiesen werden.

- 35 Durch die Verwendung halogenfreier, insbesondere chlorfreier, Rutheniumprecursoren und Lösungsmittel bei der Herstellung liegt der Halogenidgehalt, insbesondere Chloridgehalt, der erfindungsgemäßen Katalysatoren zudem unterhalb 0,05 Gew.-% (0 bis < 500 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 – 400 Gew.-ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

- 40 Der Chloridgehalt wird z.B. mit der unten beschriebenen Methode ionenchromatographisch bestimmt.

In diesem Dokument sind alle ppm-Angaben als Gewichtsanteile zu verstehen (Gew.-ppm), soweit nichts anderes angegeben ist.

- 5 Bevorzugt eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II weisen einen Gehalt an Chlorid und/oder organisch gebundenem Chlor von ≤ 1000 Gew.-ppm, besonders < 950 Gew.-ppm, insbesondere im Bereich 0 bis < 800 Gew.-ppm, z.B. 600 bis 1000 Gew.-ppm, auf.

- 10 Der Gehalt an Chlorid und/oder organisch gebundenem Chlor wird z.B. mit den unten beschriebenen Methoden ionenchromatographisch bzw. coulometrisch bestimmt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wurde erkannt, dass es sich überraschenderweise als vorteilhaft erweist, wenn der eingesetzte aromatische Bisglycidylether der Formel II einen Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern von weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-%, besonders weniger als 1,5 Gew.-%, ganz besonders weniger als 0,5 Gew.-%, z.B. im Bereich von 0 bis $< 0,4$ Gew.-%, aufweist.

- 20 Es wurde gefunden, dass der Oligomerengehalt im Feed einen entscheidenden Einfluss auf die Standzeit des Katalysators hat, d.h. der Umsatz bleibt länger auf hohem Niveau. Bei Einsatz eines z.B. destillierten und damit oligomerenarmen Bisglycidylethers II wird im Vergleich zu einer entsprechenden handelsüblichen Standardware (z.B.: ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico) eine dramatisch verlangsamte Katalysatordeaktivierung beobachtet.
- 25

Der Oligomerengehalt der eingesetzten aromatischen Bisglycidylether der Formel II wird bevorzugt mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) oder durch Ermittlung des Abdampfrückstands festgestellt.

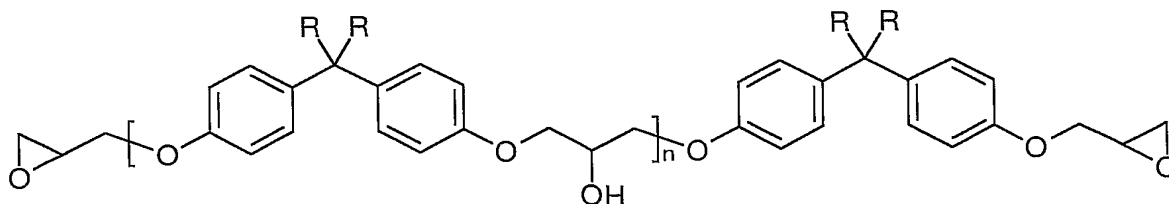
30

Der Abdampfrückstand wird mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200°C und für weitere 2 h auf 300°C bei jeweils 3 mbar bestimmt.

- 35 Zu den weiteren jeweiligen Bedingungen zur Feststellung des Oligomerengehalts siehe unten.

- 40 Die entsprechenden oligomeren Bisglycidylether weisen im Allgemeinen ein per GPC-Messung bestimmtes Molgewicht im Bereich von 380 bis 1500 g/mol auf und besitzen z.B. folgende Strukturen (vgl. z.B. Journal of Chromatography 238 (1982), Seiten 385-398, Seite 387):

12



R = CH₃ oder H. n = 1, 2, 3 oder 4.

- 5 Die entsprechenden oligomeren Bisglycidylether weisen für R = H ein Molgewicht im Bereich von 568 bis 1338 g/mol, insbesondere 568 bis 812 g/mol, und für R = CH₃ ein Molgewicht im Bereich von 624 bis 1478 g/mol, insbesondere 624 bis 908 g/mol, auf.

- 10 Die Abtrennung der Oligomere gelingt z.B. mittels Chromatographie bzw. im größeren Maßstab vorzugsweise destillativ, z.B. im Labormaßstab in einer Batchdestillation oder im technischen Maßstab in einem Dünnschichtverdampfer, bevorzugt in einer Kurzwegdestillation, jeweils unter Vakuum.

- 15 Bei einer Batchdestillation zur Oligomerenabtrennung liegt z.B. bei einem Druck von ca. 2 mbar die Badtemperatur bei ca. 260°C und die Übergangstemperatur am Kopf bei ca. 229°C.

- 20 Die Oligomerenabtrennung kann ebenfalls unter milderen Bedingungen durchgeführt werden, beispielsweise unter verminderten Drücken im Bereich von 1 bis 10⁻³ mbar. Bei einem Arbeitsdruck von 0,1 mbar erniedrigt sich dabei die Siedetemperatur des oligomerenhaltigen Einsatzstoffes um 20-30°C je nach Einsatzstoff und damit auch die thermische Produktbelastung. Zur Minimierung der thermischen Belastung wird die Destillation bevorzugt in kontinuierlicher Fahrweise in einer Dünnschichtverdampfung oder besonders bevorzugt in einer Kurzwegverdampfung durchgeführt.

- 25 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Hydrierung der Verbindungen II bevorzugt in flüssiger Phase. Aufgrund der z.T. hohen Viskosität der Verbindungen II wird man diese vorzugsweise als Lösung bzw. Mischung in einem organischen Lösungsmittel einsetzen.

- 30 Als organische Lösungsmittel kommen grundsätzlich solche in Betracht, die die Verbindung II möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit dieser vollständig mischen und die unter den Hydrierungsbedingungen inert sind, d.h. nicht hydriert werden.

- 35 Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind cyclische und acyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropa-

nol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol.

- 5 Die Konzentration an Verbindung II in der zu hydrierenden flüssigen Phase kann grundsätzlich frei gewählt werden und liegt häufig im Bereich von 20 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung/Mischung. Bei unter Reaktionsbedingung hinreichend fließfähigen Verbindungen II kann man die Hydrierung auch in Abwesen-
- 10 heit eines Lösungsmittels durchführen.

Neben der Durchführung der Umsetzung (Hydrierung) unter wasserfreien Bedingungen hat es sich in einer Reihe von Fällen bewährt, die Umsetzung (Hydrierung) in Gegen-

15 wart von Wasser durchzuführen. Der Anteil von Wasser kann, bezogen auf die zu hydrierende Mischung, bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, betragen.

- Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise in Analogie zu den bekannten Hydrier-
- 20 verfahren für die Herstellung von Verbindungen I, wie sie im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben werden. Hierzu wird die Verbindung II, vorzugsweise als flüssige Phase, mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt ge-
- bracht. Der Katalysator kann dabei sowohl in der flüssigen Phase suspendiert werden (Suspensionsfahrweise) oder man führt die flüssige Phase über ein Katalysator-
- 25 Fließbett (Fließbett-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise). Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden.
- Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Rieselreaktoren nach der
- 30 Festbettfahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

- Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung nach der Suspensions-
- 35 fahrweise als auch zur Hydrierung am Katalysatorfließbett und am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Techni-
- schen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff., sowie aus P. N. Rylander, "Hydrogena-
- tion and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed.
- on CD-ROM.

- Die Hydrierung kann sowohl bei Wasserstoffnormaldruck als auch bei erhöhtem Was-
- 40 serstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffabsolutdruck von wenigstens 1,1 bar, vorzugsweise wenigstens 10 bar durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird der Wasser-
- stoffabsolutdruck einen Wert von 325 bar und vorzugsweise 300 bar nicht überschrei-
- ten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffabsolutdruck im Bereich von 50 bis 300 bar.

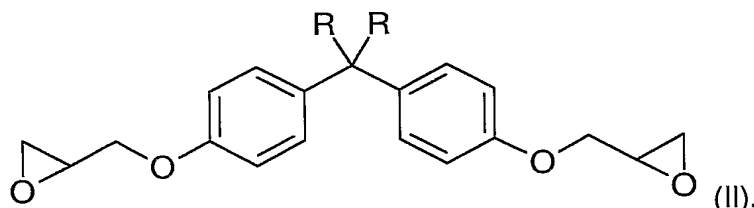
Die Reaktionstemperaturen betragen im Allgemeinen wenigstens 30°C und werden häufig einen Wert von 150°C nicht überschreiten. Insbesondere führt man das Hydrierverfahren bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C und besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 80°C durch.

Als Reaktionsgase kommen neben Wasserstoff auch wasserstoffhaltige Gase in Betracht, die keine Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid oder schwefelhaltige Gase enthalten, z.B. Mischungen von Wasserstoff mit Inertgasen wie Stickstoff oder Reformergase, die üblicherweise noch flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten. Bevorzugt setzt man reinen Wasserstoff (Reinheit $\geq 99,9$ Vol.-%, besonders $\geq 99,95$ Vol.-%, insbesondere $\geq 99,99$ Vol.-%) ein.

Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise bevorzugt weniger als 5 Mol-%, z.B. 0,2 Mol-% bis 2 Mol-% Ruthenium, bezogen auf 1 Mol Verbindung II, einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt II in einer Menge von 0,05 bis 3 kg/(l(Katalysator) • h), insbesondere 0,15 bis 2 kg/(l(Katalysator) • h), über den Katalysator führen.

Selbstverständlich können die in diesem Verfahren eingesetzten Katalysatoren bei nachlassender Aktivität nach den für Edelmetallkatalysatoren wie Rutheniumkatalysatoren üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden regeneriert werden. Hier sind z.B. die Behandlung des Katalysators mit Sauerstoff wie in der BE 882 279 beschrieben, die Behandlung mit verdünnten, halogenfreien Mineralsäuren, wie in der US 4,072,628 beschrieben, oder die Behandlung mit Wasserstoffperoxid, z. B. in Form wässriger Lösungen mit einem Gehalt von 0,1 bis 35 Gew.-%, oder die Behandlung mit anderen oxidierenden Substanzen, vorzugsweise in Form halogenfreier Lösungen zu nennen. Üblicherweise wird man den Katalysator nach der Reaktivierung und vor dem erneuten Einsatz mit einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, spülen.

Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren ist bevorzugt durch die vollständige Hydrierung der aromatischen Kerne des eingesetzten Bisglycidylethers der Formel II



15

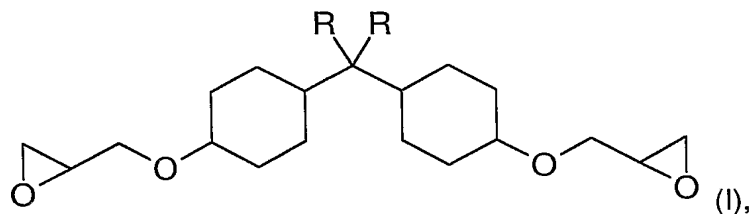
in der R CH₃ oder H bedeutet, gekennzeichnet, wobei der Hydrierungsgrad > 98 %, besonders > 98,5 %, ganz besonders > 99 %, z.B. > 99,3 %, insbesondere > 99,5 %, beträgt, z.B. im Bereich von > 99,8 bis 100 % liegt.

- 5 Der Hydrierungsgrad (Q) ist definiert nach

$$Q (\%) = ([\text{Zahl der cycloaliphatischen C6-Ringe im Produkt}] / [\text{Zahl der aromatischen C6-Ringe im Edukt}]) \cdot 100$$

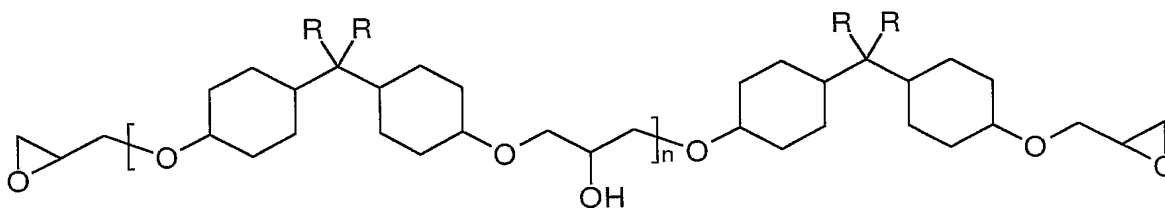
- 10 Das Verhältnis, z.B. molare Verhältnis, der cycloaliphatischen und aromatischen C6-Ringe kann bevorzugt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden (Integration der aromatischen und entsprechend cycloaliphatischen ¹H-Signale).

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Bisglycidylether der Formel I



in der R CH₃ oder H bedeutet, herstellbar durch das erfindungsgemäße Hydrierverfahren.

Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt einen Gehalt an entsprechenden oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern der Formel



(in der R CH₃ oder H bedeutet) mit n = 1, 2, 3 oder 4, von weniger als 10 Gew.-%, besonders weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, ganz besonders weniger als 0,5 Gew.-%, z.B. im Bereich von 0 bis < 0,4 Gew.-%, auf.

- 30 Der Gehalt an oligomeren kernhydrierten Bisglycidylethern wird bevorzugt mittels Erhitzung des aromatischen Bisglycidylethers für 2 h auf 200°C und für weitere 2 h auf 300°C bei jeweils 3 mbar oder mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chromatography) bestimmt.

Zu den weiteren jeweiligen Bedingungen zur Feststellung des Oligomergehalts siehe unten.

- 5 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt einen nach DIN 51408 bestimmten Gesamtchlorgehalt von kleiner 1000 Gew.-ppm, insbesondere kleiner 800 Gew.-ppm, ganz besonders kleiner 600 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 bis 400 Gew.-ppm, auf.

- 10 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt einen mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmten Rutheniumgehalt von kleiner 0,3 Gew.-ppm, insbesondere kleiner 0,2 Gew.-ppm, ganz besonders kleiner 0,1 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 bis 0,09 Gew.-ppm, auf.

- 15 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt eine nach DIN ISO 6271 bestimmte Platin-Cobalt-Farbzahl (APHA-Farbzahl) von kleiner 30, besonders kleiner 25, ganz besonders kleiner 20, z.B. im Bereich von 0 bis 18, auf.

- 20 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt nach der Norm ASTM-D-1652-88 bestimmte Epoxy-Äquivalente im Bereich von 170 bis 240 g/Äquivalente, besonders im Bereich von 175 bis 225 g/Äquivalente, ganz besonders im Bereich von 180 bis 220 g/Äquivalente, auf.

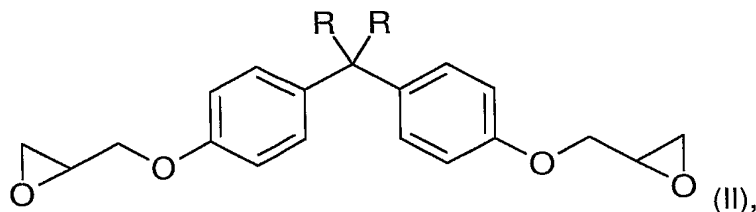
- 25 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt einen nach DIN 53188 bestimmten Anteil an hydrolysierbaren Chlor von kleiner 500 Gew.-ppm, besonders kleiner 400 Gew.-ppm, ganz besonders kleiner 350 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 bis 300 Gew.-ppm, auf.

- 30 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt eine nach DIN 51562 bestimmte kinematische Viskosität von kleiner $800 \text{ mm}^2/\text{s}$, besonders kleiner $700 \text{ mm}^2/\text{s}$, ganz besonders kleiner $650 \text{ mm}^2/\text{s}$, z.B. im Bereich von 400 bis $630 \text{ mm}^2/\text{s}$, jeweils bei 25°C auf.

- 35 Die Bisglycidylether der Formel I weisen bevorzugt ein cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 44-63 % : 34-53 % : 3-22 % auf.
Besonders bevorzugt liegt das cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 46-60 % : 36-50 % : 4-18 %.
Ganz besonders bevorzugt liegt das cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 48-57 % : 38-47 % : 5-14 %.
Insbesondere liegt das cis/cis : cis/trans : trans/trans – Isomerenverhältnis im Bereich von 51-56 % : 39-44 % : 5-10 %.
- 40

17

Die Bisglycidylether der Formel I werden besonders bevorzugt durch vollständige Hydrierung der aromatischen Kerne eines Bisglycidylethers der Formel II



5

in der R CH_3 oder H bedeutet, erhalten, wobei der Hydrierungsgrad $> 98\%$, besonders $> 98,5\%$, ganz besonders $> 99\%$, z.B. $> 99,3\%$, insbesondere $> 99,5\%$, beträgt, z.B. im Bereich von $> 99,8$ bis 100% liegt.

10

Beispiele

1. Herstellung erfindungsgemäßer Katalysatoren

15

Eine definierte Menge des Trägermaterials wurde in einer Schale vorgelegt und mit 90-95 % der Menge einer Lösung von Ru(III)acetat (ca. 5 % Ru in 100 % Essigsäure) in Wasser getränkt, die vom Trägermaterial maximal aufgenommen werden kann. Folgende Träger wurden ausgewählt:

20

C15 von der Fa. Grace (BET Oberfläche $181 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumen von $1,1 \text{ ml/g}$, $Q_2/Q_3 = 13\%$, $M(\text{II}) : (\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II und/oder III})) = 7,0$), ($M(\text{II}) = \text{Ca}(\text{II}) + \text{Mg}(\text{II})$), und

25

Davicat® S557 (Grade 57) von der Fa. Grace-Davison (BET Oberfläche $340 \text{ m}^2/\text{g}$, Porenvolumen von $1,1 \text{ ml/g}$, $Q_2/Q_3 = 8,8\%$, $M(\text{II}) : (\text{Al}(\text{III}) + \text{Fe}(\text{II und/oder III})) = 4,6$), ($M(\text{II}) = \text{Ca}(\text{II}) + \text{Mg}(\text{II})$).

30

Der so jeweils erhaltende Stoff wurde bei 120°C über Nacht getrocknet. Der getrocknete Stoff wurde für 2 h bei 300°C im Wasserstoffstrom bei Normaldruck in einem Drehkugelofen reduziert. Nach Abkühlen und Inertisieren (N_2) wurde der Katalysator bei Raumtemperatur mit verdünnter Luft passiviert. Der reduzierte und passivierte Katalysator enthielt ca. 1,6 – 2 Gew.-% Ru, bezogen auf die Gesamtmasse des erhaltenen Katalysators.

TEM-Analyse:

35

Die Ruthenium-Konzentration innerhalb eines Katalysatorkorns des erfindungsgemäßen Katalysators nimmt von außen nach innen hin ab, wobei sich an der Kornoberfläche eine bis zu ca. 200 nm-dicke Ru-Schicht befindet. Im Innern des Katalysatorkorns sind die Ru-Teilchen bis zu ca. 2 nm groß. Unterhalb der Rutheniumschale werden

18

stellenweise aggregierte und/oder agglomerierte Ru-Teilchen beobachtet. In diesem Bereich beträgt die Größe der Ru-Einzelteilchen bis zu ca. 4 nm. In der Schale wird mittels SAD kristallines Ruthenium nachgewiesen.

XRD Analyse ergibt eine Rutheniumkristallitgröße von ca. 8 nm.

5

Das Porenvolumen wurde mittels Stickstoff-Sorption nach DIN 66131 bestimmt.

Die Identifikation der Q_n - Strukturen ($n = 2, 3, 4$) und die Bestimmung des prozentualen Verhältnisses erfolgte mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR.

10

$Q_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ mit $n = 1, 2, 3$ oder 4 .

Man findet Q_n für $n = 4$ bei $-110,8$ ppm, $n = 3$ bei $-100,5$ ppm und $n = 2$ bei $-90,7$ ppm (Standard: Tetramethylsilan) (Q_0 und Q_1 wurden nicht identifiziert). Die Analyse wurde unter den Bedingungen des „magic angle spinning“ bei Raumtemperatur (20°C) (MAS 5500 Hz) mit Kreispolarisation (CP 5 ms) und unter Verwendung von dipolarer Entkopplung der ^1H durchgeführt. Wegen der teilweisen Überlagerung der Signale wurden die Intensitäten über eine Linienformanalyse ausgewertet. Die Linienformanalyse wurde mit einem Standard Softwarepaket der Fa. Galactic Industries durchgeführt, wobei eine „least square fit“ iterativ berechnet wurde.

20

Tabellarische Übersicht:

	Katalysator B aus WO-A- 02/100538 (3 mm Stränge)	Auf Basis Davicat® S557 = Katalysator C (erfindungs- gemäß)	Auf Basis C15 (Grace) = Kataly- sator D (erfin- dungsgemäß)
N_2 -Sorption:			
BET, m^2/g	117	341	181
Porendiameter, nm	24	11	19
Porenvolumen, ml/g	0,69	1,15	1,1
Fe + Al, ppm *)	400	125	47
(Ca+Mg) : (Fe+Al), ppm/ppm *)	0,1	4,6	7,0
^{29}Si -NMR (MAS)	30	9	13
Q_2/Q_3 , %			

*) Oxidationsstufen: Fe(II und/oder III), Al(III), Ca(II), Mg(II).

25

Der Träger von Katalysator A aus WO-A-02/100 538 entspricht dem Träger von Katalysator B aus WO-A-02/100 538 (gleiche chemische Zusammensetzung), mit dem Unterschied, dass die BET-Oberfläche 68 m²/g und das Porenvolumen 0,8 ml/g beträgt.

5 2. Beschreibung des Versuchsaufbaus und Hydrierbeispiele

10 Als Reaktoren dienten mit Katalysator befüllte, beheizte Reaktionsrohre aus Edelstahl (Reaktor 1: Länge 0,8 m, Durchmesser 12 mm; bzw. Reaktor 2: Länge: 1,4 m, Durchmesser: 12 mm), die mit einer Zulaufpumpe für das Edukt und einem Abscheider mit Standhaltung für Probennahme und Abgasregelung ausgerüstet waren. Wahlweise konnten die Reaktoren mit und ohne Wälzkreis gefahren werden.

15 Der Umsatz und der Hydrierungsgrad wurden mittels ¹H-NMR bestimmt:
Probenmenge: 20-40 mg, Lösemittel: CDCl₃, 700 µLiter mit TMS als Referenzsignal, Probenröhrchen: 5 mm Durchmesser, 400 oder 500 MHz, 20°C; Abnahme der Signale der aromatischen Protonen vs. Zunahme der Signale der aliphatischen Protonen).
Der in den Beispielen angegebene Umsatz ist auf die Hydrierung der aromatischen Gruppen bezogen.

20 Die Bestimmung der Abnahme der Epoxidgruppen erfolgte durch Vergleich des Epoxidäquivalents (EEW) vor und nach der Hydrierung, bestimmt jeweils nach der Norm ASTM-D-1652-88.

25 Die Bestimmung von Ruthenium im vom THF und Wasser befreiten Austrag erfolgte mit Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, siehe unten).

Hydrierbeispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

30 In dem oben beschriebenen Versuchsaufbau 1 (Reaktor befüllt mit 75 ml erfindungsgemäßem Katalysator D) wurde über 72 h eine 20 Gew.-%ige Lösung von 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan (marktgängige Standardware, z.B. ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico), EEW = 182) in THF, die 3 Gew.-% Wasser enthielt, bei einer Temperatur von 50°C und einem Wasserstoffdruck von 250 bar hydriert. Der Reaktor wurde gesumpft gefahren.

35 Bei einer Katalysatorbelastung von 0,15 kg/l_{Kat.} • h nahm der Umsatz von anfangs 91 % (EEW = 217, Selektivität: 86 %) nach 72 Stunden auf 40 % (EEW = 192, Selektivität: 96 %) ab.

Der Rutheniumgehalt im (vom Lösemittel befreiten) Austrag betrug < 1 ppm.

Hydrierbeispiel 2

- 5 In dem oben beschriebenen Versuchsaufbau 1 (Reaktor befüllt mit 75 ml erfindungs-
gemäßem Katalysator D) wurde zunächst eine 20 Gew.-%ige Lösung, nach 224 Be-
triebsstunden eine 30 Gew.-%ige Lösung 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan (destillierte
Ware, EEW = 172) in THF, die jeweils 3 Gew.-% Wasser enthielten, bei einer Tempe-
ratur von 50°C und einem Wasserstoffdruck von 250 bar hydriert. Der Reaktor wurde
gesumpft gefahren.
- 10 Bei einer Katalysatorbelastung von 0,15 kg/l_{Kat.} • h betrug der Umsatz in den ersten
224 Stunden 90 % (EEW = 197, Selektivität: 88 %).
Nach der Umstellung auf die 30 Gew.-%ige Lösung stieg der Umsatz auf 96 %, (EEW
= 205, Selektivität: 86 %). Nach 464 Betriebsstunden war eine Umsatzabnahme auf
94 % (EEW = 199, Selektivität: 89 %) zu verzeichnen.
- 15 Der Ru-Gehalt im (vom Lösemittel befreiten Austrag) betrug < 1 ppm.

Hydrierbeispiel 3

- 20 In dem oben beschriebenen Versuchsaufbau 2 (Reaktor befüllt mit 120 ml erfindungs-
gemäßem Katalysator D) wurde zunächst eine 30 Gew.-%ige Lösung, nach 437 Be-
triebsstunden eine 40 Gew.-%ige Lösung 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan (destillierte
Ware, EEW = 172) in THF, die jeweils 3 – 6 Gew.-% Wasser enthielten, bei einer
Temperatur von 50-55°C und einem Wasserstoffdruck von 250 bar hydriert. Der Reak-
tor wurde gerieselgt gefahren.
- 25 Bei einer Katalysatorbelastung von 0,15 kg/l_{Kat.} • h und einem Zulauf/Umlauf-Verhältnis
von 60 betrug der Umsatz nach 437 Stunden 82 % (EEW = 191, Selektivität: 93 %).
Nach der Umstellung auf die 40 Gew.-%ige Lösung blieben Umsatz und Selektivität
konstant. Nach 1325 Betriebsstunden war keine Umsatzabnahme zu verzeichnen
(Umsatz: 83 %; EEW = 191, Selektivität: 93 %).
- 30 Der Rutheniumgehalt im (vom Lösungsmittel befreiten) Austrag betrug < 0,1 ppm.

35 Hydrierbeispiel 4

- In dem oben beschriebenen Versuchsaufbau 2 (Reaktor befüllt mit 75 ml erfindungs-
gemäßem Katalysator D) wurde eine nach dem Beispiel 3 präparierte, teilumgesetzte
Ware einer Nachhydrierung unterzogen, um den gewünschten Endumsatz zu erzielen.
- 40 Der Reaktor wurde gesumpft gefahren (Sumpffahrweise).

21

Die eingesetzte 40 Gew.-%ige Lösung war zu 84 % mit einer Selektivität von 91 % (EEW = 196) umgesetzt und wurde bei 250 bar und 55°C nachhydriert. Das Endprodukt war zu 98,6 % umgesetzt (EEW = 209; Selektivität: 85 %). Der Rutheniumgehalt im (vom Lösungsmittel befreiten Austrag) betrug < 0,1 ppm.

5

Das Stereoisomerenverhältnis des erhaltenen Produktes (2,2'-[1-methylethyliden)bis(4,1-cyclohexandiyloxymethylen)]bisoxiran) wurde (per GC, NMR, vgl. unten) bestimmt zu:

52 % cis/cis : 42 % trans/cis : 6 % trans/trans.

10

Hydrierbeispiel 5

15

In einem 1,2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer (700 U/Min.) und Probenahmeröhrchen wurden 21 g des Katalysator (gemäß Katalysator D, Ru-Gehalt 1,7 Gew.-%) in einem Katalysatorkorb eingefüllt und mit 600 g einer 40 Gew.-%igen Lösung des oligomerenarmen Bisphenol-A-bisglycidylethers (destillierte Ware, EEW = 171 g/Äq.) in THF mit 4,5 Gew.-% Wasser auf 50 °C aufgeheizt und bei einem Wasserstoffdruck von 250 bar hydriert. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt, der Reaktionsansatz abgelassen. Mechanischer Feinabrieb des Katalysators wurde durch einen Filter abgetrennt. Ein Aliquot des farblosen Austrags wurde nach entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer (Bedingungen: Ölbadtemperatur 130°C, Vakuum 5-10 mbar, 15 Min.) analysiert:

20

25

Ru-Gehalt im Austrag: < 0,1 ppm

Umsatz nach ¹H-NMR: > 99 %

EEW-Wert = 207 g/Äq.

30

Das Stereoisomerenverhältnis des erhaltenen Produktes (2,2'-[1-methylethyliden)bis(4,1-cyclohexandiyloxymethylen)]bisoxiran) wurde (per GC, NMR) bestimmt zu:

cis/cis (%) = 53

cis/trans (%) = 41

trans/trans (%) = 6

35

Hydrierbeispiel 6

40

In einem 1,2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer (700 U/Min.) und Probenahmeröhrchen wurden 21 g des Katalysator (gemäß Katalysator D, Ru-Gehalt 2,0 Gew.-%) in einem Katalysatorkorb eingefüllt und mit 600 g einer 40 Gew.-%igen Lösung des oligomerenarmen Bisphenol-A-bisglycidylethers (destillierte Ware, EEW = 171 g/Äq.) in THF mit 4,5 Gew.-% Wasser auf 50°C aufgeheizt und bei einem Wasser-

22

stoffdruck von 250 bar hydriert. Nach einer Reaktionszeit von 11 h war der Aromatenumsatz nach $^1\text{H-NMR}$ vollständig. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt, der Reaktionsansatz abgelassen. Mechanischer Feinabrieb des Katalysators wurde durch einen Filter abgetrennt. Ein Aliquot des farblosen Austrags wurde

- 5 nach entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer (Bedingungen: Ölbadtemperatur 130°C, Vakuum 5-10 mbar, 15 Min.) analysiert:

Ru-Gehalt im Austrag: < 0,1 ppm

EEW-Wert = 208 g/Äq.

Umsatz nach $^1\text{H-NMR}$: > 99 %

- 10 Das Stereoisomerenverhältnis des erhaltenen Produktes (2,2'-[1-methylethyliden)bis(4,1-cyclohexandiyloxymethylen)]bisoxiran) wurde (per GC, NMR) bestimmt zu:

cis/cis (%) = 56

cis/trans (%) = 39

- 15 trans/trans (%) = 5

Hydrierbeispiel 7

- 20 In einem 1,2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer (700 U/Min.) und Probenahmeöhrchen wurden 17,9 g des Katalysator (gemäß Katalysator D, Ru-Gehalt 2,0 Gew.-%) in einem Katalysatorkorb eingefüllt und mit 600 g einer 40 Gew.-%igen Lösung des oligomerenarmen Bisphenol-A-bisglycidylethers (destillierte Ware, EEW = 171 g/Äq.) in THF mit 4,5 Gew.-% Wasser auf 50°C aufgeheizt und bei einem Wasser-

- 25 stoffdruck von 250 bar hydriert. Nach einer Reaktionszeit von 14 h war der Aromatenumsatz nach $^1\text{H-NMR}$ vollständig. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt, der Reaktionsansatz abgelassen. Mechanischer Feinabrieb des Katalysators wurde durch einen Filter abgetrennt. Ein Aliquot des farblosen Austrags wurde nach entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer (Bedingungen: Ölbadtemperatur 130°C, Vakuum 5-10 mbar, 15 Min.) analysiert:

- 30 Ru-Gehalt im Austrag: < 0,1 ppm

EEW-Wert = 215 g/Äq.

Umsatz nach $^1\text{H-NMR}$: > 99 %

- 35 Das Stereoisomerenverhältnis des erhaltenen Produktes (2,2'-[1-methylethyliden)bis(4,1-cyclohexandiyloxymethylen)]bisoxiran) wurde (per GC, NMR) bestimmt zu:

cis/cis (%) = 56

cis/trans (%) = 39

trans/trans (%) = 5

Hydrierbeispiel 8

In einem 1,2-Liter-Druckautoklaven mit Begasungsrührer (700 U/Min.) und Probenah-
 meröhrchen wurden 4,8 g des Katalysator (5 Gew.-% Rh/Aktivkohle, von Fa. Aldrich,
 5 Bestell-Nr. 20,616-4, Lot.-Nr. 90621001) und mit 600 g einer 40 Gew.-%igen Lösung
 des oligomerenarmen Bisphenol-A-bisglycidylethers (destillierte Ware, EEW =
 171 g/Äq.) in THF mit 4,5 Gew.-% Wasser auf 50°C aufgeheizt und bei einem Wasser-
 stoffdruck von 250 bar hydriert. Nach einer Reaktionszeit von 2 h war der Aromaten-
 10 umsatz nach ¹H-NMR vollständig. Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt
 und entspannt, der Reaktionsansatz abgelassen. Der Ansatz wurde filtriert. Ein Aliquot
 des farblosen Austrags wurde nach entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer
 (Bedingungen: Ölbadtemperatur 130°C, Vakuum 5-10 mbar, 15 Min.) analysiert:

EEW-Wert = 260 g/Äq.

15 Umsatz nach ¹H-NMR: > 99 %

Das Stereoisomerenverhältnis des erhaltenen Produktes (2,2'-[1-methyl-
 ethylen]bis(4,1-cyclohexandiyloxymethylen)]bisoxiran) wurde (per GC, NMR) be-
 stimmt zu:

cis/cis (%) = 57

20 cis/trans (%) = 38

trans/trans (%) = 5

Zusammengefasst zeigen die Beispiele, dass der Oligomerengehalt im Feed einen
 entscheidenden Einfluss auf die Standzeit des Katalysators hat: Bei Einsatz eines des-
 25 tillierten Feeds (Beispiel 2 – „oligomerenarmer“ Feed) wird im Vergleich zu einer han-
 delsüblichen Standardware (Beispiel 1 – „oligomerenreicher“ Feed) eine dramatisch
 verlangsamte Katalysatordeaktivierung beobachtet. Der Oligomerengehalt der in den
 Beispielen verwendeten Waren wurde mittels GPC-Messung (Gel Permeation Chroma-
 tography) festgestellt:

30

Ware	„Monomer“	„Oligomere“	
	180 – <380 g/mol	380 – <520 g/mol	520 – 1500 g/mol
Standardware	89,98 Fl.%	2,05 Fl.%	7,97 Fl.%
Destillierte Ware	98,80 Fl.%	0,93 Fl.%	0,27 Fl.%

Molgewicht von 2,2-Di-[p-glycidoxiphenyl]-propan: 340 g/mol

3. Beschreibung der GPC-Messbedingungen

- Stationäre Phase: 5 Styroldivinylbenzolgelsäulen "PSS SDV linear M" (je 300x8 mm)
5 der Fa. PSS GmbH (Temperierung: 35°C).
Mobile Phase: THF (Fluss: 1,2 ml/Min.).
Eichung: MG 500-10 000 000 g/mol mit PS-Eichkit der Fa. Polymer Laboratories. Im
Oligomerbereich: Ethylbenzol / 1,3-Diphenylbutan / 1,3,5-Triphenylhexan / 1,3,5,7-
Tetraphenylloktan / 1,3,5,7,9-Pentaphenyldekan.
10 Auswertegrenze: 180 g/mol.
Detektion: RI (Brechungsindex) Waters 410, UV (bei 254 nm) Spectra Series UV 100.

- Die angegebenen Molgewichte stellen wegen unterschiedlicher hydrodynamischer Vo-
lumina der einzelnen Polymertypen in Lösung Relativwerte bezüglich Polystyrol als
15 Eichsubstanz und damit keine absoluten Größen dar.

Der mittels GPC-Messung ermittelte Oligomerengehalt in Flächen-% (Fl.%) kann mit-
tels internem oder externem Standard in Gew.-% umgerechnet werden.

- 20 Die GPC-Analyse eines im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren eingesetzten aroma-
tischen Bisglycidylethers der Formel II ($R = CH_3$) zeigte z.B. neben dem Monomer fol-
genden Gehalt an entsprechenden oligomeren Bisglycidylethern:

- Molmassen im Bereich von 180 - <380 g/mol: > 98,5 Fl.%,
25 im Bereich von 380 - <520 g/mol: < 1,3 Fl.%,
im Bereich von 520 - <860 g/mol: < 0,80 Fl.% und
im Bereich von 860 - 1500 g/mol: < 0,15 Fl.%.

- 30 4. Beschreibung der Methode zur Bestimmung des Abdampfrückstands

- Von jeder Probe wurde jeweils ca. 0,5 g in ein Wägegglas eingewogen. Die Wägegläser
wurden anschließend bei Raumtemperatur in einen plattenbeheizten Vakuumtrocken-
schrank gestellt und der Trockenschrank evakuiert. Bei einem Druck von 3 mbar wurde
35 die Temperatur auf 200°C erhöht und die Probe für 2 h getrocknet. Für weitere 2 h
wurde die Temperatur auf 300°C erhöht, anschließend im Exsikkator auf Raumtempe-
ratur abgekühlt und ausgewogen.

- Der mittels dieser Methode bestimmte Rückstand (Oligomerengehalt) in Standardware
40 (ARALDIT GY 240 BD der Firma Vantico) betrug 6,1 Gew.-%.

25

Der mittels dieser Methode bestimmte Rückstand (Oligomerengehalt) in destillierter Standardware betrug 0 Gew.-%. (Destillationsbedingungen: 1 mbar, Badtemperatur 260°C und Übergangstemperatur am Kopf 229°C).

5

5. Bestimmung der ,cis/cis- cis/trans- trans/trans-Isomerenverhältnisse'

Ein Produktaustrag von hydriertem Bisphenol-A-bisglycidylether ($R = CH_3$) wurde mittels Gaschromatographie (GC und GC-MS) analysiert. Dabei wurden 3 Signale als hydrierter Bisphenol-A-bisglycidylether identifiziert.

Durch die Hydrierung der Bisphenol-A-Einheit des Bisglycidylethers können mehrere Isomere entstehen. Je nach Anordnung der Substituenten an den Cyclohexan-Ringen kann eine cis/cis-, trans/trans- oder cis/trans-Isomerie auftreten.

Zur Identifizierung der drei Isomere wurden die Produkte der betreffenden Peaks mittels einer Säulenschaltung präparativ gesammelt. Anschließend wurde jede Fraktion NMR-Spektroskopisch charakterisiert (1H , ^{13}C , TOCSY, HSQC).

Für die präparative GC kam ein GC-System mit einer Säulenschaltung zum Einsatz. Dabei wurde die Probe auf einer Sil-5-Kapillare ($l = 15\text{ m}$, $ID = 0,53\text{ mm}$, $df = 3\text{ }\mu\text{m}$) vorgetrennt. Die Signale wurden mit Hilfe einer DEANS-Schaltung auf eine 2. GC-Säule geschnitten. Diese Säule diente zur Überprüfung der Güte des präparativen Schnittes. Abschließend wurde jeder Peak mit Hilfe eines Fraktionssammlers gesammelt. Es wurden 28 Injektionen einer ca. 10 Gew.-%igen Lösung der Probe präpariert, was ca. 10 μg jeder Komponente entspricht.

Die Charakterisierung der isolierten Komponenten erfolgte dann per NMR-Spektroskopie.

Für die Bestimmung der Isomerenverhältnisse eines hydrierten Bisphenol-F-bisglycidylethers ($R = H$) gilt das Entsprechende.

30

6. Bestimmung von Ruthenium im kernhydrierten Bisglycidylether der Formel I

Die Probe wurde mit einem geeigneten organischen Lösemittel (z.B. NMP) um Faktor 100 verdünnt. In dieser Lösung wurde der Ruthenium Gehalt durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

Gerät: ICP-MS-Spektrometer, z.B. Agilent 7500s

Messbedingungen:

40	Kalibration:	Externe Kalibration in organischer Matrix
	Zerstäuber:	Meinhardt
	Masse:	Ru102

Die Eichgerade wurde so gewählt, dass in der verdünnten Messlösung der notwendige Abgabewert sicher bestimmt werden konnte.

5

7. Bestimmung von Chlorid und organisch gebundenem Chlor

Die Bestimmung von Chlorid erfolgte ionenchromatographisch.

Probenvorbereitung:

- 10 Es wurden ca. 1 g der Probe in Toluol gelöst und mit 10 ml Reinstwasser extrahiert.
Die wässrige Phase wurde mittels Ionenchromatographie vermessen.

Messbedingungen:

Ionenchromatographie-System: Metrohm
Vorsäule: DIONEX AG 12
15 Trennsäule: DIONEX AS 12
Eluent: (2,7 mmol Na₂CO₃ + 0,28 mmol NaHCO₃) / Liter
Wasser
Fuss: 1 ml/Min.
Detektion: Leitfähigkeit nach chemischer Suppression
20 Suppressor: Metrohm Modul 753
50 mmol H₂SO₄; Reinstwasser
(Fluss ca. 0,4 ml/Min.)
Kalibrierung: 0,01 mg/L bis 0,1 mg/L

25

Coulometrische Bestimmung von organisch gebundenem Chlor (Gesamtchlor), entsprechend DIN 51408, Teil 2, „Bestimmung des Chlorgehalts“

30

Die Probe wurde in einer Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 1020°C verbrannt. Das in der Probe gebundene Chlor wird dabei zu Chlorwasserstoff umgesetzt. Die bei der Verbrennung entstehenden nitrose Gase, Schwefeloxide und Wasser werden entfernt und das so gereinigte Verbrennungsgas in die Coulometerzelle eingeleitet. Hier erfolgt die coulometrische Bestimmung des gebildeten Chlorids gemäß $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$.

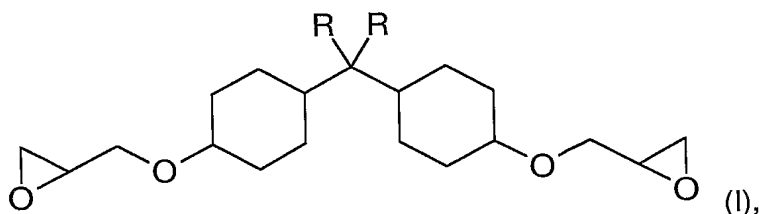
35

Einwaagebereich: 1 bis 50 mg
Bestimmungsgrenze: ca. 1 mg/kg (substanzabhängig)
Gerät: Fa. Euroglas (LHG), „ECS-1200“
Literatur: F. Ehrenberger, „Quantitative organische Elementaranalyse“, ISBN 3-527-40 28056-1.

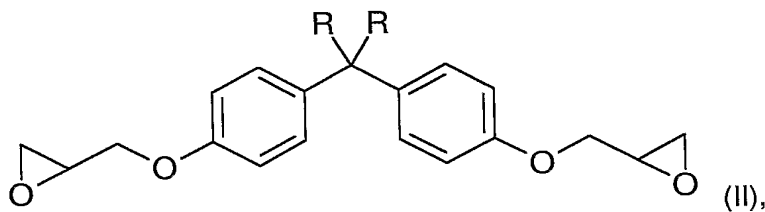
Ruthenium-Heterogenkatalysator, kernhydrierte Bisglycidylether der Bisphenole A und F und Verfahren zu ihrer Herstellung

Zusammenfassung

Ruthenium-Heterogenkatalysator enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, wobei im Siliziumdioxid das mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR bestimmte prozentuale Verhältnis der Q_2 - und Q_3 -Strukturen Q_2/Q_3 kleiner als 25 ist, Verfahren zur Herstellung eines Bisglycidylethers der Formel I



in der R CH_3 oder H bedeutet, durch Kernhydrierung des entsprechenden aromatischen Bisglycidylethers der Formel II



in dem man den o.g. Ruthenium-Heterogenkatalysator einsetzt, und Bisglycidylether der Formel I, herstellbar durch das o.g. Verfahren.